

PCT/JP2004/001210

05.2.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 27 FEB 2004

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 7月10日

出願番号
Application Number: 特願2003-272780

[ST. 10/C]: [JP2003-272780]

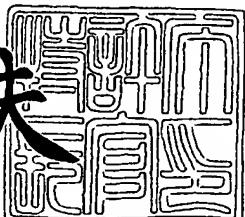
出願人
Applicant(s): セントラル硝子株式会社

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 1月30日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3004634

【書類名】 特許願
 【整理番号】 03K1273
 【提出日】 平成15年 7月10日
 【あて先】 特許庁長官殿
 【国際特許分類】 C07C 69/00
 G03F 7/039
 G03F 7/004
 H01L 21/027

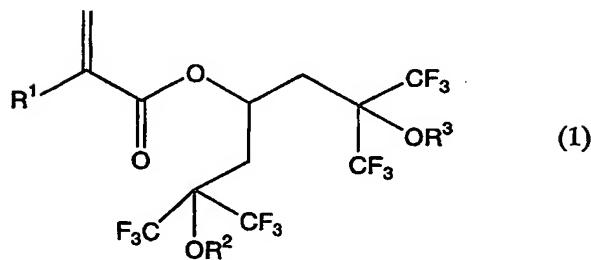
【発明者】
 【住所又は居所】 埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラル硝子株式会社
 【氏名】 宮澤 覚
 【発明者】
 【住所又は居所】 埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラル硝子株式会社
 【氏名】 小林 悟
 【発明者】
 【住所又は居所】 埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラル硝子株式会社
 【氏名】 古俣武夫
 【発明者】
 【住所又は居所】 埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラル硝子株式会社
 【氏名】 松永 佳
 【特許出願人】
 【識別番号】 000002200
 【氏名又は名称】 セントラル硝子株式会社
 【代理人】
 【識別番号】 100108671
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 西 義之
 【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 013837
 【納付金額】 21,000円
 【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

一般式(1)

【化1】



(式中、R¹は水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、含フッ素アルキル基を表し、R²、R³は異なっていても同一であってもよく、それぞれ水素原子、フッ素原子及び分岐を含んでもよい炭化水素基、含フッ素アルキル基、芳香族や脂肪環を有する環状体であって、酸素、カルボニル結合を含んでもよい)で表される重合性アクリレート化合物。

【請求項2】

請求項1に記載の重合性アクリレート化合物を用いて重合または共重合された高分子化合物。

【請求項3】

オレフィン、含フッ素オレフィン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、含フッ素アクリル酸エステル、含フッ素メタクリル酸エステル、ノルボルネン化合物、含フッ素ノルボルネン化合物、スチレン化合物、含フッ素スチレン化合物、ビニルエーテル、含フッ素ビニルエーテルから選ばれた一種以上の単量体と共に重合されたことを特徴とする請求項2に記載の高分子化合物。

【書類名】明細書

【発明の名称】ヘキサフルオロカルビノール基を含有する新規な重合性アクリレート化合物及びそれを用いた高分子化合物

【技術分野】

【0001】

本発明は、特定の構造、すなわち、ヘキサフルオロカルビノール基またはそれを保護または修飾した置換基を含有する新規な含フッ素重合性アクリレート化合物及びそれを用いて重合または共重合した高分子化合物に関する。

【背景技術】

【0002】

フッ素化合物の持つ撥水性、撥油性、低吸水性、耐熱性、耐候性、耐腐食性、透明性、感光性、低屈折率性、低誘電性などの特徴から先端材料分野を中心として幅広い応用分野で使用または開発が続けられている。特に各波長における透明性挙動の特徴を生かした場合、コーティング分野で応用されており、低屈折率性と可視光の透明性を応用した反射防止膜、高波長帯（光通信波長帯）での透明性を応用した光デバイス、紫外線領域（特に真空紫外波長域）での透明性を応用したレジスト材料などの分野で活発な研究開発が行われている。これらの応用分野において共通の高分子設計としては、できるだけ多くのフッ素を導入することで各使用波長での透明性を実現しつつ、基板への密着性、高いガラス転移点、すなわち高硬度を実現させようとするものである。しかしながら、材料設計としてフッ素含有量を高める工夫により各波長での透明性を高めることは種々提案されているが、フッ素含有単量体そのものに同時に親水性、密着性を高める工夫や高T_gを得る工夫をしている例は少ない。最近になって、特に真空紫外線領域の次世代F₂レジスト分野においてヒドロキシル基含有のフッ素系スチレン（例えば、非特許文献1参照）や、ヒドロキシル基含有のフッ素系ノルボルネン化合物（例えば、非特許文献2参照）が発表されたことで、フッ素を含有し、かつヒドロキシル基の極性を共存させる考え方を見られるようになってきた。しかしながら、まだ、紫外線の透明性とエッチング耐性の両立が不十分であり、改善すべき要因は多く存在している。従って、これら既存の化合物が發揮しうる機能は必ずしも十分ではなく、さらに優れた高分子化合物を効率よく与え得る新規な単量体、或いはその原料の創出が望まれていた。本発明の原料の1つは、公知の化合物を用いることができ、例えば、一般式(1)で表されるα, β-不飽和エステルの原料の1つとしては、ヘキサフルオロアセトンとアセトンから誘導されるアルコール体（例えば、非特許文献3）を用いることができる。

【非特許文献1】T. H. Fedynyshyn, A. Cabral, et al, J. Photopolym. Sci. Tech no1., 15, 655-666(2002)

【非特許文献2】Ralph R. Dammel, Raj Sakamuri, et al, J. Photopolym. Sci. Tech no1., 14, 603-612 (2001)

【非特許文献3】Loeb, Stephen J., Martin, John W. L., et al, Canadian Journal of Chemistry, 56, 2369(1978)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明は、高いフッ素含有量を有し、かつ極性基を同一分子内に持たせることにより、新規な重合性単量体である含フッ素アクリレート化合物及びそれを用いた高分子化合物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0004】

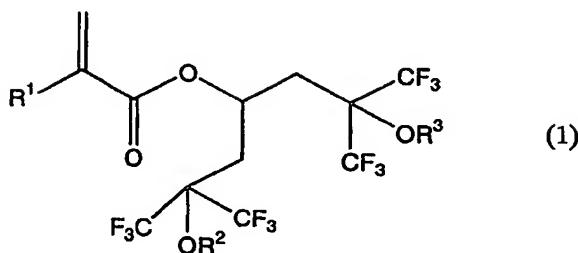
本発明は、同一分子内に2つのヘキサフルオロカルビノール基を含有させた特定の化合物として一連の新規な含フッ素アクリレート化合物、及びそれらの単量体を用いた高分子化合物を合成し、本発明を完成するに至った。ただし、ヘキサフルオロカルビノール基は下記のR²、R³で説明する置換基で保護または修飾することが可能である。

【0005】

即ち本発明は、一般式（1）

【0006】

【化1】



【0007】

(式中、R¹は水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、含フッ素アルキル基を表し、R²、R³は異なっていても同一であってもよく、それぞれ水素原子、フッ素原子及び分岐を含んでもよい炭化水素基、含フッ素アルキル基、芳香族や脂肪環を有する環状体であって、酸素、カルボニル結合を含んでもよい)で表される重合性アクリレート化合物と、それを用いて重合または共重合した高分子化合物である。

【発明の効果】

【0008】

本発明により、新規な含フッ素重合性アクリレート化合物及びそれを用いた高分子化合物が提供される。

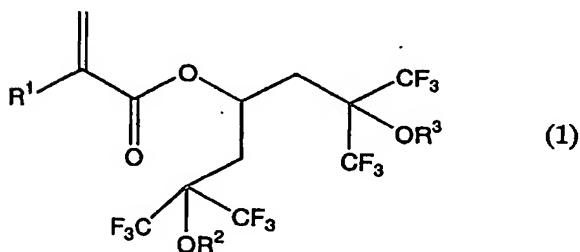
【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明に係る一般式（1）で表される特定のアクリレートは、分子内にフッ素とヒドロキシル基をヘキサフルオロカルビノール基として共存させたものである。まず、本発明に使用できる一般式（1）の単量体について説明する。

【0010】

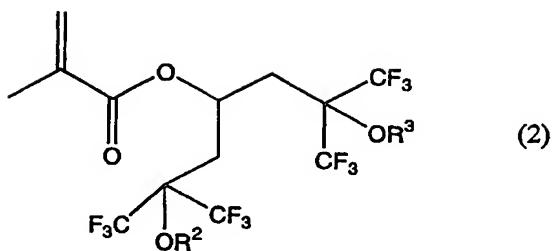
【化2】



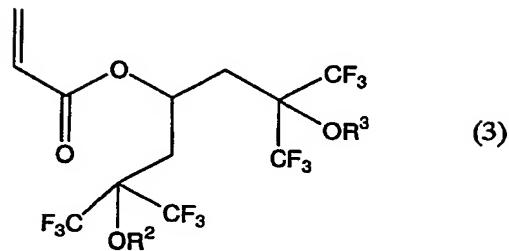
【0011】

本発明の一般式（1）に使用できるR¹は水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、含フッ素アルキル基であれば特に制限なく使用することができる。好ましい置換基を例示するならば、ハロゲン原子としてフッ素、塩素、臭素など、また炭化水素基としてメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、フェネチル基など、さらには含フッ素アルキル基として前記アルキル基の水素原子の一部または全部がハロゲン原子で置換されたものを例示できる。ただし炭化水素基と含フッ素アルキル基の場合の炭素数は1～20程度が好ましく、さらに重合性の観点からは炭素数1～4が好適に採用される。特に含フッ素アルキル基を例示するならば、-CF₃のトリフルオロメチル基、-CH₂CF₃のトリフルオロエチル基、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピル基等、その構造は制限なく使用することができるが、特に好ましい構造として、下記一般式（2）～（5）に具体例を示すような単量体が例示できる。

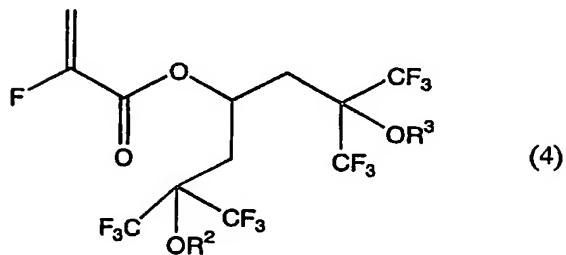
【0012】
【化3】



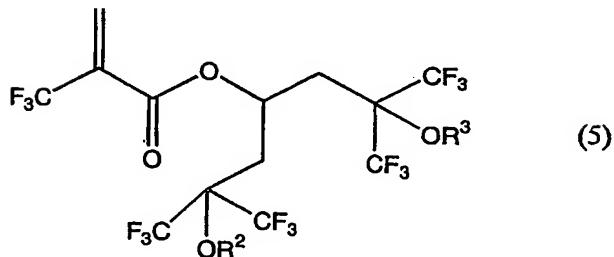
【0013】
【化4】



【0014】
【化5】



【0015】
【化6】



【0016】

ここで使用できる R^2 、 R^3 は水素原子、フッ素原子及び分岐を含んでもよい炭化水素基、含フッ素アルキル基、芳香族や脂肪環を有する環状体であって、酸素、カルボニル等の結合を含んでもよい。その構造には特に制限はないが、最も簡単で高い透明性を有するヒドロキシル基が基本となる。その上で、使用目的により、メチル基、エチル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルネル基、アダマンチル基、ベンジル基などの環状を有してもよい炭素数 1 ~ 20 程度の炭化水素基、また酸素原子を含有するものとして、メトキシメチルエーテル、メトキシエトキシメチルエーテル等の鎖状エーテル基、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等の環状エーテル基、芳香族として 4-メトキシベンジル基、またカルボニル基を含有するものとして、

アセチル基、ピバロイル基、tert-オクтиカルボニル基、ベンゾイル基等により保護または修飾することが可能である。その目的としては、有機溶媒やアルカリ水溶液への溶解性、高いガラス転移点、ハンダ耐熱性を目的とした架橋反応性、光酸発生剤によるポジ型感光性やエッチング耐性などの特徴を付与させることであり、本発明の応用分野ごとに使い分けることが可能である。なお、R²、R³は同一であっても異なっていてもよい。

【0017】

以下、一般式(1)で表されるα, β-不飽和エステルの合成法について説明する。本発明によれば、その合成法は特に制限されず、最終的に一般式(1)の単量体が生成されればよいが、代表的な合成方法を例示するならば次に示す方法が挙げられる。

【0018】

すなわち、一般式(1)で表されるα, β-不飽和エステルは、ヘキサフルオロアセトンとアセトンから誘導されるアルコール体(例えば、非特許文献3)とアクリル酸、メタクリル酸、2-トリフルオロメチルアクリル酸等のα, β-不飽和カルボン酸との縮合より合成される。

【0019】

さらに詳細に例示するならば、水素化アルカリ金属やアミン化合物等の塩基性条件下、アクリル酸クロリド、メタクリル酸クロリド、2-フルオロアクリル酸、2-トリフルオロメチルアクリル酸クロリド等のα, β-不飽和カルボン酸ハライドとの縮合反応や、また硫酸、塩酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、及び種々ルイス酸存在下、アクリル酸、メタクリル酸、2-フルオロアクリル酸、2-トリフルオロメチルアクリル酸等のα, β-不飽和カルボン酸との脱水縮合反応のような一般的な方法から合成できる。

【0020】

各反応後の生成物の分離精製は慣用の方法で行えばよく、例えば、濃縮、蒸留、抽出、再結晶、濾過、カラムクロマトグラフィー等を用いることができ、また二種類以上の方法を組み合わせて用いてもよい。

【0021】

次に、本発明による高分子化合物について説明する。本発明によれば、一般式(1)に示す重合性単量体の単独重合または、一般式(1)の複数の組み合わせからなる共重合体、さらに共重合可能な他種の単量体との共重合体が使用可能である。

【0022】

本発明の一般式(1)に示す単量体と共重合可能な単量体を具体的に例示するならば、少なくとも、オレフィン、含フッ素オレフィン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、含フッ素アクリル酸エステル、含フッ素メタクリル酸エステル、ノルボルネン化合物、含フッ素ノルボルネン化合物、スチレン系化合物、含フッ素スチレン系化合物、ビニルエーテル、含フッ素ビニルエーテルから選ばれた一種以上の単量体が好適である。

【0023】

オレフィンとしては、エチレン、プロピレンなど、フルオロオレフィンとしては、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、ヘキサフルオロイソブテンなどが例示できる。

【0024】

また、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルとしてはエステル側鎖について特に制限なく使用できるが、公知の化合物を例示するならば、メチルアクリレートまたはメタクリレート、エチルアクリレートまたはメタクリレート、n-プロピルアクリレートまたはメタクリレート、イソプロピルアクリレートまたはメタクリレート、n-ブチルアクリレートまたはメタクリレート、イソブチルアクリレートまたはメタクリレート、n-ヘキシルアクリレートまたはメタクリレート、n-オクチルアクリレートまたはメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートまたはメタクリレート、ラウリルアクリレートまたはメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレートまたはメタクリレート、2-

ヒドロキシプロピルアクリレートまたはメタクリリートなどのアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル、エチレンギリコール、プロピレンギリコール、テトラメチレングリコール基を含有したアクリリートまたはメタクリリート、さらにアクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドなどの不飽和アミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アルコキシラン含有のビニルシランやアクリル酸またはメタクリル酸エステル、*t*-ブチルアクリリートまたはメタクリリート、3-オキソシクロヘキシルアクリリートまたはメタクリリート、アダマンチルアクリリートまたはメタクリリート、アルキルアダマンチルアクリリートまたはメタクリリート、シクロヘキシルアクリリートまたはメタクリリート、トリシクロデカニルアクリリートまたはメタクリリート、ラクトン環やノルボルネン環などの環構造を有したアクリリートまたはメタクリリート、アクリル酸、メタクリル酸などが使用できる。さらに α シアノ基含有の上記アクリリート類化合物や類似化合物としてマレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸等を共重合することも可能である。

【0025】

また、含フッ素アクリル酸エステル、含フッ素メタクリル酸エステルとしては、フッ素原子を有する基がアクリルの α 位またはエステル部位に有したアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルであって、 α 位にシアノ基が導入されていてもよい。例えば、 α 位に含フッ素アルキル基が導入された単量体は、上述した非フッ素系のアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルであって、 α 位にトリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基等が付与された単量体が好適に採用される。

【0026】

一方、そのエステル部位がパーフルオロアルキル基、フルオロアルキル基であるフッ素アルキル基や、またエステル部位に環状構造とフッ素を共存する単位であって、その環状構造が例えればフッ素やトリフルオロメチル基で置換された含フッ素ベンゼン環、含フッ素シクロペンタン環、含フッ素シクロヘキサン環、含フッ素シクロヘプタン環等を有する単位などを有するアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルである。またエステル部位が含フッ素の*t*-ブチルエステル基であるアクリル酸またはメタクリル酸のエステルなども使用可能である。そのような単位のうち特に代表的なものを単量体の形で例示するならば、2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリリート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルアクリリート、1, 1, 1, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピルアクリリート、ヘptaフルオロイソプロピルアクリリート、1, 1-ジヒドロヘptaフルオロ-*n*-ブチルアクリリート、1, 1, 5-トリヒドロオクタフルオロー-*n*-ペンチルアクリリート、1, 1, 2, 2-テトラヒドロトリデカフルオロー-*n*-オクチルアクリリート、1, 1, 2, 2-テトラヒドロヘptaデカフルオロー-*n*-デシルアクリリート、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリリート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルメタクリリート、1, 1, 1, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピルメタクリリート、ヘptaフルオロイソプロピルメタクリリート、1, 1-ジヒドロヘptaフルオロー-*n*-ブチルメタクリリート、1, 1, 5-トリヒドロオクタフルオロー-*n*-ペンチルメタクリリート、1, 1, 2, 2-テトラヒドロトリデカフルオロー-*n*-オクチルメタクリリート、1, 1, 2, 2-テトラヒドロヘptaデカフルオロー-*n*-デシルメタクリリート、パーフルオロシクロヘキシルメチルアクリリート、パーフルオロシクロヘキシルメチルメタクリリートなどが挙げられる。

【0027】

スチレン系化合物、含フッ素スチレン系化合物、ビニルエーテル、含フッ素ビニルエーテル、アリルエーテル、ビニルエステル、ビニルシランなども使用することができる。ここでスチレン系化合物、含フッ素スチレン系化合物としてはスチレン、フッ素化スチレン、ヒドロキシスチレンなどの他、ヘキサフルオロアセトンを付加したスチレン系化合物、トリフルオロメチル基で水素を置換したスチレンまたはヒドロキシスチレン、 α 位にハロゲン、アルキル基、含フッ素アルキル基が結合した上記スチレンまたは含フッ素スチレン系化合物などが使用可能である。

【0028】

一方、ビニルエーテル、含フッ素ビニルエーテル、アリルエーテル、ビニルエステル等は、一般的に本発明による一般式(1)の単量体との重合反応性が乏しいとされているが、その共重合比により導入することが可能である。例えば、メチル基、エチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシブチル基などのヒドロキシル基を含有してもよいアルキルビニルエーテルであり、その水素の一部または全部がフッ素で置換されていてもよい。またシクロヘキシリビニルエーテルやその環状構造内に水素やカルボニル結合を有した環状型ビニルエーテル、また、それらの環状型ビニルエーテルの水素の一部または全部がフッ素で置換された単量体も使用できる。なお、アリルエーテル、ビニルエステル、ビニルシランについても公知の化合物であれば特に制限なく使用することが可能である。

【0029】

さらにノルボルネン化合物、含フッ素ノルボルネン化合物は、一核または複数の核構造を有するノルボルネン単量体であって、これらは一般式(1)の単量体と共重合することが可能である。一般的に一般式(2)、(3)のようなアクリル酸エステル化合物とは二元共重合性は乏しいとされているが、第三成分以降の共重合の組み合わせによっては、一般式(2)、(3)に表される単量体とも共重合が可能である。この際、ノルボルネン化合物は、アリルアルコール、含フッ素アリルアルコール、アクリル酸、2-フルオロアクリル酸、メタクリル酸、本明細書で記載したすべてのアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル、含フッ素アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルなどの不飽和化合物と、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエンとを用いてディールス・アルダー(Diels Alder)付加反応を行ったノルボルネン化合物が好ましく採用される。

【0030】

また、これらの重合性化合物は単独使用でも2種以上の併用でもよい。本発明によれば、一般式(1)の単量体の共重合組成比としては特に制限はなく採用されるが、10~100%の間で選択することが好ましい。さらに好ましくは30~100%であり、30%未満では応用分野の波長域によっては十分な透明性や成膜性が発現しない。

【0031】

そして、本発明にかかる高分子化合物の重合方法としては、一般的に使用される方法であれば特に制限されないが、ラジカル重合、イオン重合などが好ましく、場合により、配位アニオン重合やリビングアニオン重合などを使用することも可能である。ここではより一般的なラジカル重合法を説明する。

【0032】

即ち、ラジカル重合開始剤あるいはラジカル開始源の存在下で、塊状重合、溶液重合、懸濁重合または乳化重合などの公知の重合方法により、回分式、半連続式または連続式のいずれかの操作で行えばよい。

【0033】

ラジカル重合開始剤としては特に限定されるものではないが、例としてアゾ系化合物、過酸化物系化合物、レドックス系化合物が挙げられ、とくにアゾビスイソブチロニトリル、t-ブチルパーオキシペバレート、過酸化ベンゾイル等が好ましい。

【0034】

重合反応に用いる反応容器は特に限定されない。また、重合反応においては、重合溶媒を用いてもよい。重合溶媒としては、ラジカル重合を阻害しないものが好ましく、代表的なものとしては、酢酸エチル、酢酸n-ブチルなどのエステル系、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系、トルエン、シクロヘキサンなどの炭化水素系、イソプロピルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのアルコール系溶剤などがある。また水、エーテル系、環状エーテル系、フロン系、芳香族系、などの種々の溶媒を使用することも可能である。これらの溶剤は単独でもあるいは二種類以上を混合しても使用できる。また、メルカプタンのような分子量調整剤を併用してもよい。共重反応の反応温度はラジカル重合開始剤あるいはラジカル重合開始源により適宜変更され、通常は20~200℃が好ましく、特に30~140℃が好ましい。

【0035】

このようにして得られる本発明にかかる高分子化合物の溶液または分散液から、媒質である有機溶媒または水を除去する方法としては、公知の方法のいずれも利用できるが、例を挙げれば再沈殿ろ過または減圧下での加熱留出等の方法がある。

【0036】

本発明は、高いフッ素含量を有し、かつ極性基を同一分子内に持たせることにより、撥水性、撥油性、低吸水性、耐熱性、耐候性、耐腐食性、透明性、感光性などを有する機能性単量体であると共に、幅広い波長領域、すなわち、真空紫外線から光通信波長域にいたるまでの高い透明性を有し、基板への密着性や高い成膜性を併せ持つ、新規な重合性単量体である含フッ素アクリレート化合物及びそれを用いた高分子化合物を提供する。

【0037】

本発明の高分子化合物は有機溶媒や水に溶解させ、公知の方法で酸発生剤やその他の添加剤を配合し、フォトレジスト材料として使用することができる。特に、高フッ素含有の高分子化合物であることから、193 nm (ArFレーザー)、157 nm (F₂レーザー)などの短波長領域で高透明性を示すため、真空紫外波長域での透明性を応用したレジスト材料に適し、半導体などの電子デバイスの製造に好適な材料となる。

【0038】

次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。以下、合成例1～3の工程で本発明の重合性単量体を合成した。さらに、合成例4～9にポリマー合成例を示した。

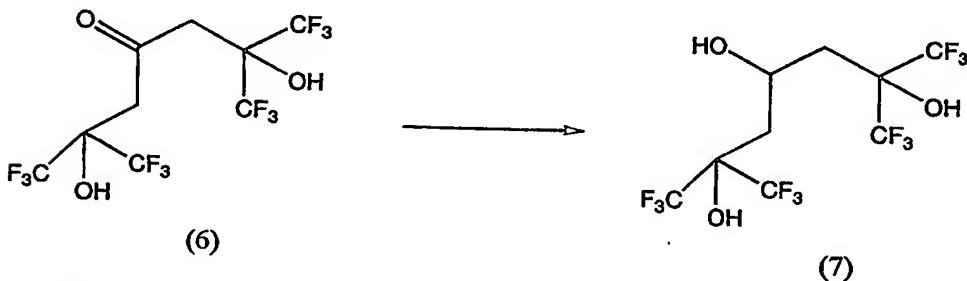
【実施例1】

【0039】

【合成例1】下記式(7)で示されるアルコール体の合成

【0040】

【化7】



【0041】

式(6) 1, 1, 1, 7, 7, 7-ヘキサフルオロ-2, 6-ジヒドロキシ-2, 6-ビス(トリフルオロメチル)-4-ヘプタノン (50.00g, 128.1mmol) のエタノール (256 ml) 溶液に、水素化ホウ素ナトリウム (6.30g, 166.6mmol) を氷冷下11分間かけて少量ずつ加えた。窒素雰囲気下、氷冷下30分間攪拌し、反応液をガスクロマトグラフィーにて分析したところケトンの転化率は100%であり、式(7)の生成を認めた。

【0042】

反応液に氷冷下2N塩酸を少量ずつ加え加水分解した後、ジエチルエーテルで有機物を抽出した。続いて有機層を純水、飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。次にエヴァポレーターにて溶媒を除去し、式(7)の粗体 (47.71g) を白色結晶として得た。

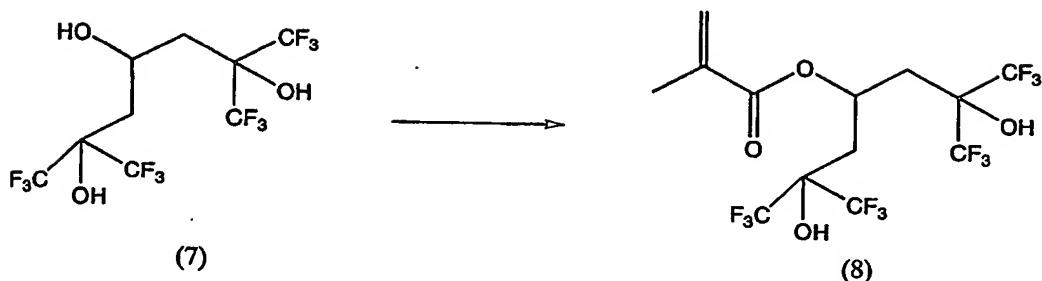
【実施例2】

【0043】

【合成例2】下記式(8)で示されるメタクリレート体の合成

【0044】

【化8】



【0045】

式(7)の粗体(10.04g, 25.60mmol)のメタクリル酸(4.41g, 51.20mmol)溶液に重合禁止剤として2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)(50mg)を添加した。次に室温で濃硫酸(5.02g, 51.20mmol)を滴下し、80°Cで4時間攪拌した。反応液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、式(8)への転換率76.5%であり、原料アルコール(7)が17.7%であった。

【0046】

反応液を氷水に注ぎ、有機物をジエチルエーテルで抽出した。続いて有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、純水、飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。次にエヴァポレーターにて溶媒を除去し、単蒸留にて式(8)(90-91.5mmHg/1mmHg, 4.76g, 10.34mmol, 純度94.4GC%)を無色透明液体として得た。

【0047】

式(8)のスペクトルデータ

¹H-NMR(CDCl₃, TMS基準) δ: 6.21(1H, br-s), 5.76(1H, br-s), 5.44-5.38(1H, m), 4.85(2H, s), 2.45(2H, dd, J=16.0, 6.0Hz), 2.37(2H, dd, J=16.0, 4.0Hz), 1.96(3H, s)

¹⁹F-NMR(CDCl₃, CFCl₃基準) δ: -77.2(6F, q, J=9.0Hz), -78.9(6F, q, J=9.0Hz)

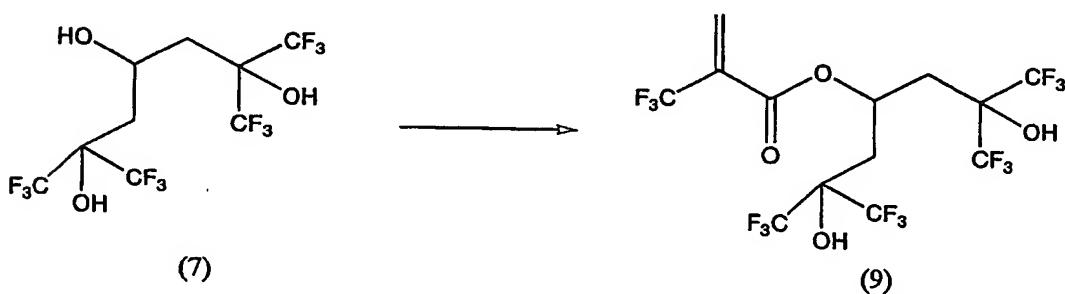
【実施例3】

【0048】

【合成例3】下記式(9)で示される2-トリフルオロメチルアクリレート体の合成

【0049】

【化9】



【0050】

式(7)の粗体(1.00g, 2.55mmol)と2-トリフルオロメチルアクリル酸(0.71g, 5.10mmol)の混合物に室温で濃硫酸(0.50g, 5.10mmol)を滴下し、80°Cで2時間攪拌した。反応液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、式(9)への転換率82.0%であり、原料アルコール(7)が13.1%であった。

【0051】

反応液を氷水に注ぎ、有機物をジエチルエーテルで抽出した。続いて有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、純水、飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。次にエヴァポレーターにて溶媒を除去し、シリカゲルカラムクロマトにより分離精製を行い式(9)(0.82g, 1.59mmol, 純度92.3GC%)を無色透明液体として得た。

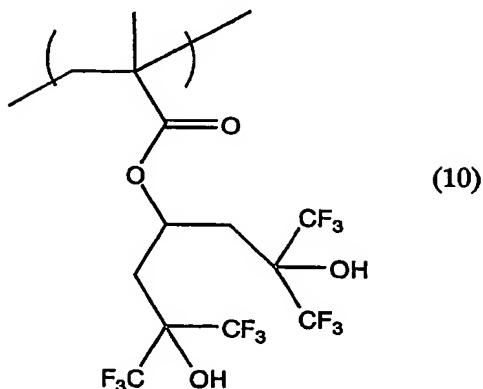
【実施例4】

【0052】

[合成例4] 下記式(10)で示されるメタクリル酸エステルのホモポリマーの合成

【0053】

【化10】



【0054】

窒素雰囲気下、式(8) (198.1mg) のメチルエチルケトン (198.1mg) 溶液に AIBN (1.4mg, 2mol%) を室温で加え、65℃のオイルバスに浸し17時間攪拌した。この重合液を室温でn-ヘキサン (11.9g) に再沈澱した後、ポリマーをfiltration回収した。得られたポリマーを60℃オーブンで3時間減圧乾燥し、式(10)で示されるホモポリマー (183.9mg, 収率92.8%) の白色粉体を得た。なお、分子量はポリスチレン換算で $M_n/M_w = 37, 700/82, 300$ であった。AIBNは、重合開始剤であるアゾビスイソブチロニトリルを示す。

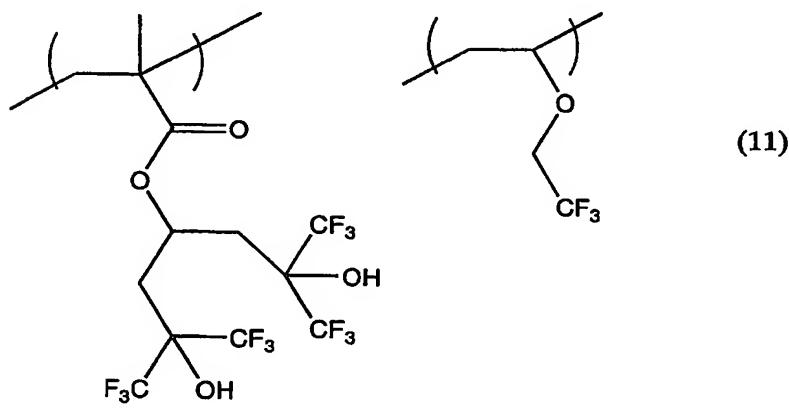
【実施例5】

【0055】

[合成例5] 下記式(11)で示される二元共重合体の合成

【0056】

【化11】



【0057】

窒素雰囲気下、式(8) (97.6mg, 0.21mmol) と 2, 2, 2-トリフルオロエチルビニルエーテル (26.7mg, 0.21mmol) のメチルエチルケトン (124.3mg) 溶液に AIBN (1.4mg, 2mol%) を室温で加え、65℃のオイルバスに浸し17時間攪拌した。この重合液を室温でn-ヘキサン (7.4g) に再沈澱した後、ポリマーをfiltration回収した。得られたポリマーを60℃オーブンで3時間減圧乾燥し、式(11)で示される二元ポリマー (83.7mg, 収率68.4%) の淡黄色粉体を得た。なお、分子量はポリスチレン換算で $M_n/M_w = 36, 800/81, 000$ であり、組成比は¹⁹F-NMRより、メタクリル酸エステル/ビニル

エーテル=86.2/13.8であった。AIBNは、重合開始剤であるアゾビスイソブチロニトリルを示す。

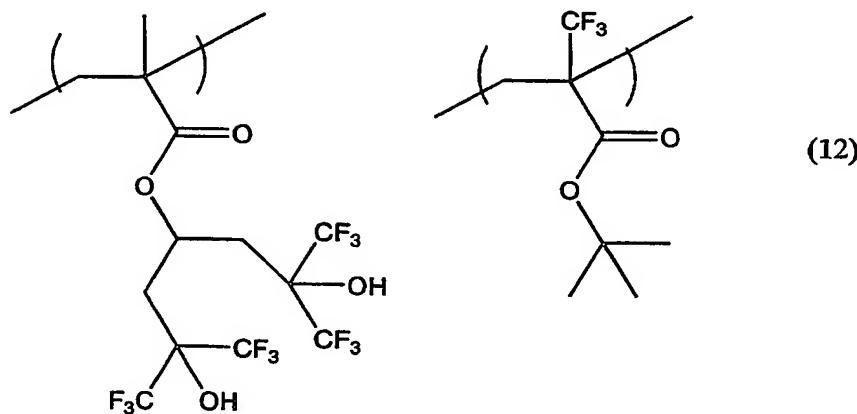
【実施例6】

【0058】

[合成例6] 下記式(12)で示される二元共重合体の合成

【0059】

【化12】



【0060】

窒素雰囲気下、式(8) (97.5mg, 0.21mmol)とt-ブチル 2-トリフルオロメチルアクリル酸エステル (41.6mg, 0.21mmol)のメチルエチルケトン(139.1mg)溶液にAIBN (1.4mg, 2mol%) を室温で加え、65℃のオイルバスに浸し17時間攪拌した。この重合液を室温でn-ヘキサン (8.3g)に再沈澱した後、ポリマーを濾過回収した。得られたポリマーを60℃オーブンで3時間減圧乾燥し、式(12)で示される二元ポリマー (70.1mg, 収率49.6%) の白色粉体を得た。なお、分子量はポリスチレン換算で $M_n/M_w = 1.8$, 500/54, 600であり、組成比は $^1\text{H-NMR}$ より、メタクリル酸エステル/2-トリフルオロメチルアクリル酸エステル=82.8/17.2であった。

AIBNは、重合開始剤であるアゾビスイソブチロニトリルを示す。

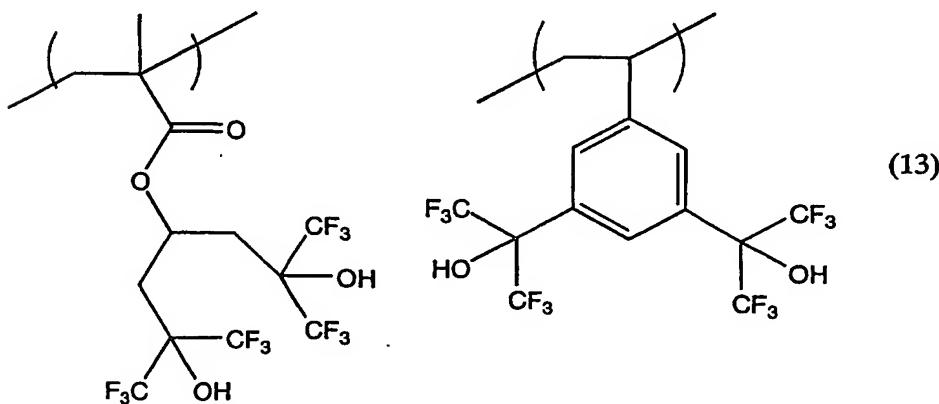
【実施例7】

【0061】

[合成例7] 下記式(13)で示される二元共重合体の合成

【0062】

【化13】



【0063】

窒素雰囲気下、式(8) (100.4mg, 0.22mmol)と3, 5-ビス(ヘキサフルオロイソ

プロピルアルコール) スチレン (95.5mg, 0.22mmol) のメチルエチルケトン (195.9mg) 溶液に AIBN (1.4mg, 2mol%) を室温で加え、65℃のオイルバスに浸し17時間攪拌した。この重合液を室温でn-ヘキサン (11.7g) に再沈澱した後、ポリマーを濾過回収した。得られたポリマーを60℃オープンで3時間減圧乾燥し、式(13)で示される二元ポリマー (180.9mg, 収率91.7%) の白色粉体を得た。なお、分子量はポリスチレン換算で $M_n/M_w = 2.8, 900/113, 800$ であり、組成比は¹H-NMRより、メタクリル酸エステル/スチレン = 48.0/52.0であった。AIBNは、重合開始剤であるアゾビスイソブチロニトリルを示す。AIBNは、重合開始剤であるアゾビスイソブチロニトリルを示す。

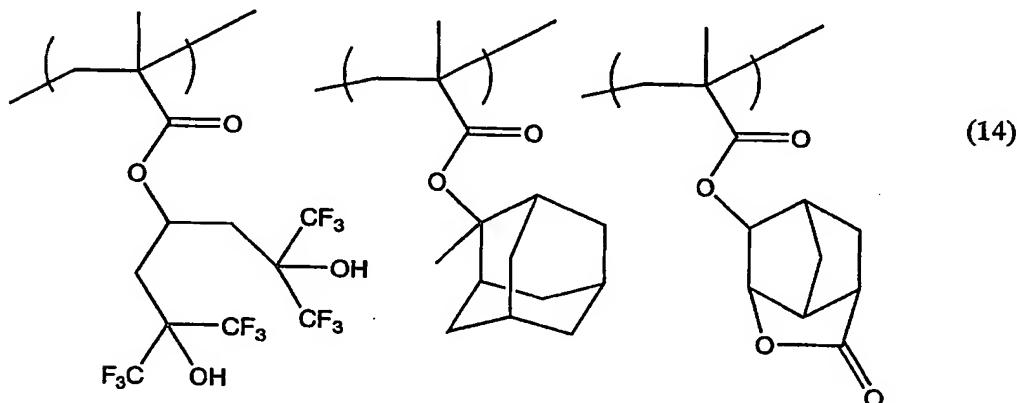
【実施例8】

【0064】

【合成例8】下記式(14)で示される三元共重合体の合成

【0065】

【化14】



【0066】

窒素雰囲気下、式(8) (99.0mg, 0.21mmol) と2-(2-メチルアダマンチル)メタクリレート (50.4mg, 0.21mmol) と5-(3-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]ノナン-2-オン)メタクリレート (47.8mg, 0.21mmol) のメチルエチルケトン (197.2mg) 溶液に AIBN (2.1mg, 2mol%) を室温で加え、65℃のオイルバスに浸し17時間攪拌した。この重合液を室温でn-ヘキサン (11.8g) に再沈澱した後、ポリマーを濾過回収した。得られたポリマーを60℃オープンで3時間減圧乾燥し、式(14)で示される三元ポリマー (180.3mg, 収率89.9%) の白色粉体を得た。なお、分子量はポリスチレン換算で $M_n/M_w = 2.3, 600/97, 000$ であり、組成比はTG-DTAによる重量減少、並びに¹H-NMRより、式(8)/アダマンチル/ラクトン = 28.4/31.3/40.3であった。AIBNは、重合開始剤であるアゾビスイソブチロニトリルを示す。

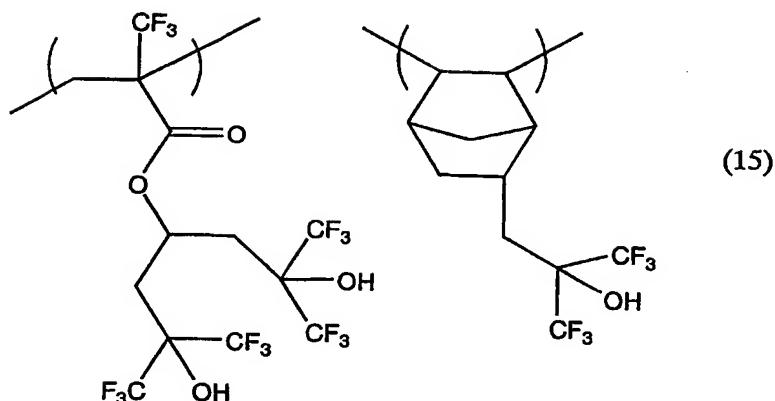
【実施例9】

【0067】

【合成例9】下記式(15)で示される二元共重合体の合成

【0068】

【化15】



【0069】

窒素雰囲気下、式(8) (98.7mg, 0.21mmol) と 3-(5-ビシクロ[2.2.1]2-ヘプテニル)-1,1,1-トリフルオロオロ-2-(トリフルオロメチル)2-プロパンール (57.6mg, 0.21mmol) のメチルエチルケトン(156.3mg)溶液にAIBN (1.4mg, 2mol%) を室温で加え、65℃のオイルバスに浸し17時間攪拌した。この重合液を室温でn-ヘキサン (9.4g) に再沈澱した後、ポリマーを濾過回収した。得られたポリマーを60℃オーブンで3時間減圧乾燥し、式(15)で示される二元ポリマー (0.86mg, 収率55.1%) の白色粉体を得た。なお、分子量はポリスチレン換算で $M_n/M_w = 12,600/31,100$ であり、組成比は $^{19}F-NMR$ より、2-トリフルオロメチルアクリル酸エステル/ノルボルネン = 60.8/39.2であった。AIBNは、重合開始剤であるアゾビスイソブチロニトリルを示す。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 摥水性、摥油性、低吸水性、耐熱性、耐候性、耐腐食性、透明性、感光性などを有する機能性単量体であると共に、幅広い波長領域、すなわち、真空紫外線から光通信波長域にいたるまでの高い透明性を有し、基板への密着性や高い成膜性を併せ持つ新規な重合性単量体である含フッ素アクリレート化合物及びそれを用いた高分子化合物を提供することにある。

【解決手段】 高いフッ素含量を有し、ヒドロキシ基を含有させた新規な含フッ素重合性アクリレート誘導体及びそれらの単量体を用いた高分子化合物。

【選択図】 なし

特願 2003-272780

出願人履歴情報

識別番号

[000002200]

1. 変更年月日

[変更理由]

1990年 8月24日

新規登録

住所

山口県宇部市大字沖宇部5253番地

氏名

セントラル硝子株式会社